Beiträge

zur

Kenntniss des Pyrens

und seiner Derivate.

INAUGURAL - DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

ERNST HINTZ

aus Worms.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von JOHANN HEINRICH EDUARD HEITZ

Schlauchgasse, 5.

1878.

47

Nachstehende Untersuchung wurde im Universitäts-Laboratorium zu Strassburg auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Fittig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für den Rath und Beistand, welche er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank aus.

Beiträge

zur

Kenntniss des Pyrens

und seiner Derivate.

Als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen ergibt sich der Theer. Da aber eine eigentliche Verwendung für ihn fehlte, so wurde er für die Fabriken, als die Gasindustrie gegen die Mitte dieses Jahrhunderts einen so grossen Aufschwung nahm, eine drückende Last. Aus dieser Zeit stammen die Einrichtungen, die man heute nur noch vereinzelt sieht, um den Theer direkt wieder unter den Retorten zu verbrennen. Werthvoll wurde erst der Theer, als im Jahr 1859 die ersten Patente zur Darstellung von Farbstoffen aus Anilin genommen wurden, und an die Technik die Aufgabe herantrat, dieses in grossem Massstabe darzustellen. Obwohl sich im Steinkohlentheer fertig gebildetes Anilin vorfindet, so ist doch dessen Menge eine so untergeordnete und seine Trennung von den begleitenden Basen mit solchen Schwierigkeiten verknüpft, dass es vortheilhafter

ist, zur Darstellung des Anilins von dem Benzol auszugehen. Da man dieses bei verhältnissmässig niederer Temperatur überdestilliren kann, so lässt es sich trotz der complicirten Zusammensetzung des Theers leicht gewinnen.

Dass der Steinkohlentheer ein Gemenge der verschiedenartigsten Bestandtheile ist, lässt sich aber nur erwarten, wenn man die ungewöhnliche Verwickelung des Vorgangs, welchem der Theer seine Entstehung verdankt, berücksichtigt. Zunächst unterwerfen wir ja nie eine reine chemische Verbindung der Destillation, sondern sind die angewandten Materialien stets Gemenge verschiedener organischer Substanzen. Ferner muss man es wohl als unmöglich bezeichnen, auf den zu zersetzenden Körper allseitig einen auch nur annähernd gleichen Temperaturgrad einwirken zu lassen. Dazu kommt weiterhin, dass man die trockene Destillation bei keiner bestimmten Temperatur vornimmt, sondern die Wärmezufuhr immer mehr und mehr steigert, um den Rückstand vollständig zu erschöpfen. Endlich werden auch die zunächst gebildeten gasförmigen Verbindungen unter dem Einfluss der Hitze weitere Veränderungen erleiden, und nimmt man an, dass das Benzol und seine Homologen, sowie die höheren Kohlenwasserstoffe, keine ersten Zersetzungsprodukte sind, sondern unter dem Einfluss der Temperatur aus einfacheren Kohlenwasserstoffen aufgebaut wurden. Berthelot erklärt diese Pyrocondensationen mit dem Acetylen als Ausgangsglied, während Jacobsen die Mitwirkung des Allylens als möglich erachtet.

Im Steinkohlentheer finden sich neben Homologen des Sumpfgases, Aethylen und Acetylen, Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, neben stickstoffhaltigen Basen Säuren, ausserdem Schwefel- und Cyanverbindungen. Während wir die Kenntniss dieser Körper den fortgesetzten

Untersuchungen von Forschern wie Runge, A. W. Hofmann, Mansfield, Anderson, Williams, Warren, Laurent u. A. verdanken, bahnte Berthelot durch seine pyrogenen Synthesen einen Einblick in die Entstehung des Theers an.

Da das Pyren, welches den Gegenstand der folgenden Abhandlung bildet, ebenfalls ein Bestandtheil des Steinkohlentheers ist, und mein Rohmaterial direkt aus einer Theerdestillation stammte, so sei es mir erlaubt, einen kurzen Abriss dieser Fabrikation zu geben.

Der möglichst durch Abheben entwässerte Theer wird aus einer Retorte fraktionirt destillirt. Zunächst geht der sogenannte «Vorlauf» über, das heisst mit Wasser gemischtes Destillationsprodukt. Von diesem getrennt wird — nach dem Verschwinden des Wassers — das «leichte Oel» aufgefangen. Es steigt nun der Siedepunkt immer höher, und gleichzeitig nimmt das specifische Gewicht des übergehenden Oeles zu. Man wechselt von Neuem die Vorlage, wenn das specifische Gewicht des Destillates nahezu gleich dem des Wassers ist. Die beiden eben besprochenen Fraktionen enthalten dann sämmtliches Benzol, sowie dessen Homologe. Setzen wir die Destillation weiter fort, so muss sie so geleitet werden, dass das übergehende «schwere Oel oder Kreosotöl» ca. 100° C. warm in die Vorlage gelangt. Diese Fraktion enthält nur geringe Mengen Paraffin, da bei der Leuchtgasfabrikation die Verkokung so vorgenommen wird, dass sie nicht dem langsamen Gang und der weniger hohen allmälich steigenden Temperatur, welche zur Bildung dieses Körpers erforderlich sind, entspricht. Trotzdem besitzen die zuerst und zuletzt übergehenden Theile des Kreosotöles die Neigung beim Erkalten theilweise fest zu werden; aus jenen scheiden sich Krystalle von Naphtalin ab, diese

erstarren zu einer butterähnlichen Masse von Anthracen. Ausserdem müssen sich in diesen hochsiedenden Partien Fluoren und Phenanthren neben Anthracen finden und, wenn die Temperatur genügend gesteigert wurde, auch Pyren und Chrysen. In der Retorte behalten wir als Rückstand «hartes Pech», welches aus Harzen, Resten von Anthracen, Pyren und Chrysen besteht. In manchen Fabriken wird die Destillation unterbrochen, sobald das übergehende Oel schwerer als Wasser ist. Der so resultirende Rückstand führt den Namen «Asphalt oder weiches Pech» und enthält die Bestandtheile des Kreosotöls und des harten Pechs.

Nachdem es Herrn Professor Dr. R. Fittig, in Gemeinschaft mit Ostermayer[1], gelungen aus Fraktionen eines solchen hoch siedenden Steinkohlentheeröls, das als Nebenprodukt bei der Anthracengewinnung erhalten worden war, krystallinische Ausscheidungen von Phenanthren neben Anthracen zu bekommen, und er ersteren Kohlenwasserstoff rein dargestellt hatte, richtete er an Herrn Dr. Greiff in Ehrenfeld bei Cöln das Ersuchen, ihm das zur Verfügung gestellte Theeröl im Grossen zu fraktioniren und den ausgeschiedenen festen Kohlenwasserstoff abzupressen. Die nun übermittelten Presskuchen, aus der Fabrik der Herren Weiler und Comp. stammend, zeigten aber einen weitaus höheren Siedepunkt und erwiesen sich als nicht geeignet zur Verarbeitung auf Phenanthren. Dagegen zeichneten sie sich durch einen ziemlich hohen Gehalt an Pyren aus. Auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. R. Fittig, unternahm ich es, diesen Körper darzustellen und seine Derivate zu bearbeiten, in der Hoffnung

[1] Annal. d. Chem. und Pharm., CLXVI, p. 361.

vielleicht einige Beiträge zur Kenntniss der Constitution des Pyrens zu liefern.

Im Jahr 1837 beschrieb Laurent[1] einen Kohlenwasserstoff, den er mit dem Namen Pyren bezeichnete. Bei der Destillation von Theer stellte er ihn aus den zuletzt übergehenden Antheilen dar, in welchen er neben Chrysen enthalten war. Schon der Schmelzpunkt 170°-180° zeigt, dass er keine reine chemische Verbindung unter Händen hatte, und dem entsprechend fand er auch irrthümlich den Körper als C_{15} H_{12} zusammengesetzt. Der Hauptbestandtheil des Kohlenwasserstoffgemenges war aber jedenfalls mit dem Pyren identisch, wie das charakteristische Verhalten gegen Salpetersäure beweist.

Ausführlich wurde das Pyren von Græbe[2] studirt, und werde ich bei den betreffenden Verbindungen die Angaben jenes Forschers mit meinen Resultaten vergleichen.

In neuester Zeit gibt Goldschmidt[3] einige Notizen über Pyren, und ist hauptsächlich interessant, dass dieser Chemiker nicht aus Steinkohlentheer den Kohlenwasserstoff darstellte, sondern sein Ausgangsmaterial alkoholische Auszüge aus dem «Stupp» waren. Mit Stupp bezeichnet man die bei der Destillation von Quecksilberbranderzen (Idrialit) unter Luftabschluss entstehende schwarze, weiche, mit Quecksilberkugeln vermischte Masse. Neben Pyren fanden sich Chrysen, Phenanthren und Fluoranthen (Idryl).

Atterberg[4] veröffentlicht vor kurzem eine Constitutionsformel für das Pyren, die aber als werthlos bezeich-

[1] Annal. chim. phys., LXVI, p. 146.

[2] Annal. d. Chem. und Pharm., CLVIII, p. 285.

[3] Berichte der deutschen chem. Ges., X, p. 2022.

[4] Berichte der deutschen chem. Ges., XI, p. 1224.

net werden muss, da sie auf keine experimentellen Belege gestützt ist.

Dem Pyren isomer ist das von Glaser[1] beschriebene Diacetenylphenyl, $C^6H_5C\equiv C-C\equiv CC_6H_5$

Mein Rohmaterial, über dessen Ursprung ich schon berichtet habe, besitzt eine schmutziggelbgrüne Farbe, fühlt sich fettig an in Folge eines geringen Gehaltes an öligen Bestandtheilen und schmilzt bei 65°-68° C. Es ist dasselbe, aus welchem Fittig und Gebhard[2] das Fluoranthen dargestellt haben und enthält neben anderen Kohlenwasserstoffen etwas Phenanthren. Auffallend ist, dass das Chrysen hier nicht als Begleiter des Pyrens auftritt. Ich glaube dies annehmen zu dürfen, da die Presskuchen sich verhältnissmässig sehr leicht in heissem Alkohol und vollständig in kaltem Schwefelkohlenstoff lösen.

[1] Annal. der Chem. und Pharm., CLIV, p. 159.

[2] Berichte der deutschen chem. Ges., X. p. 2141.

Darstellung des Pyrens.

Je 200 gr. grob zerkleinertes Rohmaterial wurden in bis zum Sieden erhitztem 95 procentigem Alkohol (ca. 1 bis 5/4 Liter) gelöst und eine mässig concentrirte, tief braunschwarz gefärbte Flüssigkeit erzielt. Die angewandte Substanz war bis auf einige geringe Verunreinigungen, welche unter Anwendung eines Heisswasser-Trichters abfiltrirt wurden, löslich und schmolz unter Alkohol schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Die so erhaltene Lösung wurde der Krystallisation überlassen. Es schied sich ein gelbgrünes gleichförmiges Kohlenwasserstoffgemenge ab, welches auf einem Trichter abgepresst und von der braunschwarzen Mutterlauge befreit wurde. Unter Berücksichtigung der angegebenen Verhältnisse erzielt man 67 % des Theerrückstandes als Pyren-haltiges Material zu weiterer Verarbeitung und hat in der Mutterlauge nur Spuren von Pyren; ich habe mich hiervon in der bei dem successiven Umkrystallisiren von 800 gr. Rohsubstanz sich ergebenden Lauge überzeugt.

Da die Molekularverbindung des Pyrens mit Pikrinsäure in verdünntem Alkohol bedeutend schwerer löslich ist, als jene der beigemengten Kohlenwasserstoffe, so führte ich zu fernerer Reinigung die rohen Kohlenwasserstoffe der betreffenden Krystallisationen in die Pikrinsäureverbindungen über.

Es ist jedoch, in Anbetracht der Schwerlöslichkeit der Pyren-Pikrinsäure selbst in siedendem Alkohol, nicht zweckmässig grosse Mengen Kohlenwasserstoff auf ein Mal mit Pikrinsäure zu versetzen, da man sonst einen Niederschlag bekommt, dessen vollständiges Auflösen mit Schwierigkeiten verknüpft ist und sich bei jeder Filtration auch von der in Lösung befindlichen Pyren-Pikrinsäure ein grosser Theil ausscheidet. Unbedingt ist daher zu empfehlen die Verhältnisse so zu wählen, dass sich beim Zusammenbringen der Bestandtheile die Verbindung nicht ausscheidet, um so mehr als der rohen auskrystallisirten Pyren-Pikrinsäure stets noch gewisse Mengen anderer Kohlenwasserstoff-Pikrate beigemengt sind, und natürlich in höherem Grade sich solche Verunreinigungen in der gefällten finden.

Als praktisch erwies sich 60-70 gr. Kohlenwasserstoffgemenge in einem Kolben in ungefähr 3-4 Liter Alkohol zu lösen, im Wasserbade nahezu auf den Siedepunkt des Alkohols zu erhitzen und mit einer heissen alkoholischen Lösung von 100 gr. Pikrinsäure zu versetzen. Beim Erkalten scheidet sich aus der dunkelrothen Lauge die rohe Pyren-Pikrinsäure in feinen glänzenden Nadeln von braunrother Farbe ab, welche in radial angeordneten Gruppen schalenförmig zusammengehäuft sind. Bei der Krystallisation wirkte ein allzu langes Stehenlassen der Lösung ungünstig, indem sich dann leicht ein grüner Körper ausscheidet, welcher, wie es scheint, entweder mit Pikrinsäure sich nicht verbindet, oder dessen Verbindung durch verdünnten Alkohol zerlegt wird.

Durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Pyren-Pikrinsäure soweit gereinigt, dass sie über 217° C. schmolz; man erhielt so aus 200 gr. Rohmaterial 63 gr. Die sich hierbei ergebenden Mutterlaugen

sind sehr geeignet zur Darstellung der Pikrinsäure-Verbindung des von Fittig und Gebhard entdeckten Fluoranthens.

Die, wie oben angegeben, erhaltene Pyren-Pikrinsäure wurde mit Wasser übergossen, zerrieben, unter Erwärmen mit Ammoniak zersetzt und der durch Filtration von pikrinsaurem Ammonium getrennte schmutzig weisse Kohlenwasserstoff mit heissem Wasser ausgewaschen. Um sicher die Pikrinsäureverbindung vollständig zerlegt zu haben, wiederholte ich diese Operation. Da die Auflösung des so abgeschiedenen Pyrens in Alkohol eine gelbbraune Farbe zeigte, so wurde sie mit frisch ausgeglühter Thierkohle behandelt, und erhielt man — unter Benützung eines Heisswasser-Trichters — eine schwach gelbgrün gefärbte Lösung mit starker blauer Fluorescenz, aus der sich beim Erkalten Krystalle ausschieden. Die Schmelzpunkte der ersten Krystallisationen lagen zwischen 140° und 148° C. Daraus wurde nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren vollständig reines Pyren erhalten. Auf die Krystallisation, welche bei 140°-141° schmolz, folgte unmittelbar eine mit dem Schmelzpunkte 113°, dann 105°-106° und 98°-99°. Je mehr das Pyren aus der Lösung schwand, eine desto intensiver gelbe bis röthlich gelbe Farbe hatte sie angenommen und an die Stelle der compakten Pyrenkrystalle waren weisse, blätterige, perlmutterglänzende Massen getreten. Es sind dies Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welche sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht trennen lassen, ja sogar einen constanten Schmelzpunkt annehmen, der sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht ändert. Stellt man aber die Pikrinsäureverbindung dar, so lässt sich bei fortgesetztem systematischem Umkrystallisiren aus Alkohol nachweisen, dass die Componenten fast ausschliess-

lich Pyren- und Fluoranthen-Pikrinsäure sind. Eine Erklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens darf man möglicher Weise darin suchen, dass die Kohlenwasserstoffe Pyren und Fluoranthen isomorph krystallisiren und doch in Folge ihrer ausserordentlich verschiedenen Löslichkeit in verdünntem Alkohol das anfangs hauptsächlich vorhandene verhältnissmässig nur unbedeutend verunreinigte Pyren leicht rein zu erhalten ist. Es ist vielleicht dann eine weitere Trennung durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht mehr zu bewerkstelligen, wenn der Gehalt des noch vorhandenen Pyrens an Fluoranthen eine gewisse Grösse erreicht hat, also zwischen den Bestandtheilen des Gemenges ein bestimmter Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Dieselben Laugen, aus welchen durch Abdestilliren des Alkohols die blätterigen, niedrig schmelzenden Krystallisationen erhalten wurden, lieferten, sich selbst überlassen, durch freiwilliges Verdunsten Krystalle von Pyren, die — wenn auch stark grün gefärbt — immerhin bei 143° bis 144° schmolzen und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Entfärben vollständig gereinigt werden konnten.

Aus der bei 217° C. schmelzenden Pyren-Pikrinsäure erhielt ich nur 58 % der theoretisch berechneten Kohlenwasserstoffmenge. Der Annahme, dass sich die Verarbeitung günstiger gestalten würde, wenn man die Pikrinsäureverbindung des Pyrens ganz rein darstellte, steht der Umstand entgegen, dass nur durch sehr häufiges Umkrystallisiren sich der Schmelzpunkt 217° C. erreichen lässt, und die nun noch vorhandenen Verunreinigungen ungleich hartnäckiger anhaften.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Pyrens.

Aus einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung fällt das Pyren als Krystallbrei beim Erkalten nieder, aus einer mässig concentrirten erhält man es in compakten, gelben, grün fluorescirenden Krystallen, die häufig an einander gereiht sind, und deren Auftreten stets ein sicheres Kriterium für die Reinheit des Kohlenwasserstoffs ist. Sie gehören dem monoklinen System an, zeigen die Combination Prisma mit der Basis, und sind nach letzterer tafelartig ausgebildet.

Aus einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung, die rasch einer ziemlichen Kälte ausgesetzt wurde, schied sich das Pyren in Nadeln ab.

In nicht ganz reinem Zustande hat das Pyren eine grüne Farbe, und sind bei langsamer Bildung die kleinen Krystalle oft baumförmig verwachsen.

Herrn Professor Dr. P. Groth, welcher die Güte hatte, das Pyren krystallographisch zu untersuchen, bin ich zu grösstem Dank verpflichtet. Derselbe theilte mir Folgendes mit:

« Krystallsystem : Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}4882 : 1 : ?$$
$$\beta = 79°20'.$$

Beobachtete Formen :

$$c = 0\ P,\quad p = \infty\ P.$$

$$p : p = (1\bar{1}0) : (110) = 111°16'.$$
$$p : c = (110) : (001) = 84°.$$

Spaltbar nach 0P deutlich. Die optische Axenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene, die erste Mittellinie ist so stark nach Vornen geneigt, dass die Axen nur in Oel beim Drehen sichtbar werden; ihr Abstand entspricht ungefähr einem scheinbaren Axenwinkel $2H_a = 90°$ (approximative Schätzung).»

Wie man aus den Messungen des Fluoranthens[1] ersieht, kann man dasselbe als mit dem Pyren isomorph betrachten, und in Uebereinstimmung damit, zeigen die oben beschriebenen Blättchen aus Pyren und Fluoranthen, welche dann eine isomorphe Mischung beider wären, einen sehr kleinen optischen Axenwinkel, der also in der Mitte zwischen dem grossen optischen Axenwinkel des Pyrens und dem grossen[2] in der darauf senkrechten Ebene liegenden des Fluoranthens stehen würde.

Das Pyren schmilzt bei 148°-149° C.[3]. Bei weiterem Umkrystallisiren ändert sich weder der Schmelzpunkt, noch verschwindet die Färbung; die Krystalle behalten das Aussehen, welches an Uranglas erinnert, bei. Sublimirt man das Pyren zwischen Uhrgläsern durch Filtrirpapier, so erhält man farblose Flitter, die bei 148° schmelzen.

Es scheint somit die Gelbfärbung ganz unwesentlich zu sein; auch habe ich gefunden, dass das Pyren in feinvertheiltem Zustande — wie man es aus einer Lösung

[1] Gebhard, Inauguraldissertation. Strassburg, 1878. «Monosymmetrisch. a : b : c = 1,495 : 1 : 1,025. $\beta = 82° 50'$. Opt. Axenebene parallel der Symmetrieebene, erste Mittellinie fast genau senkrecht zur Basis, starke Doppelbrechung.»

[2] Bei den natürlichen Fluoranthenblättchen liegen die Axen ausserhalb des Gesichtsfeldes; bei Natriumlicht erkennt man die Lemniscaten.

[3] Schmelzpunkt des Pyrens nach Laurent, 170°-180°, Ann. chim. phys., LXVI, p. 146; Græbe, 142°, Annal. d. Chem. u. Pharm., CLVIII, p. 289; Goldschmidt, 146°, Ber. d. deutsch. chem. Ges., X, p. 2027.

in Eisessig durch Wasser fällt — diese Eigenthümlichkeit in geringerem Grade zeigt, als ich sie stets bei den compakten Krystallen beobachtete.

Der reine Kohlenwasserstoff ist fast nicht in kaltem, dagegen in ziemlich bedeutender Menge in heissem Alkohol löslich. In kaltem Eisessig löst er sich schwer, in heissem und Schwefelkohlenstoff sehr leicht. Ist das Pyren mit anderen Körpern gemengt, so wird es von sämmtlichen genannten Lösungsmitteln in höherem Masse aufgenommen; eine Eigenschaft, welche ich bei den Derivaten zur Trennung von unangegriffenem Kohlenwasserstoff benützte.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,3202 gr.:

1,1152 gr. CO_2 = 0,3041 gr. C, und
0,1509 gr. H_2O = 0,0168 gr. H.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{16} = 192	95,05	94,98
H_{10} = 10	4,95	5,24
202	100,00	100,22.

Da man auf Grund meiner Oxydationsprodukte vielleicht die Molekulargrösse des Pyrens bezweifeln könnte, so hielt ich es für wünschenswerth, dieselbe durch Dampfdichtebestimmungen zu bestätigen. Sie wurden im Schwefeldampf nach V. Meyer[1] vorgenommen. Herrn Professor Dr. Kundt, der so freundlich war, mir alles zur Ausführung dieser Methode Nothwendige zur Verfügung zu stellen, sage ich meinen besten Dank. Die Constanten der mir zu Gebot stehenden Wood'schen Legirung wurden ermittelt und stimmten mit den von Meyer angegebenen

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, IX, 1216.

überein, so dass ich bei der Berechnung direkt die von demselben aufgestellte Formel benützen konnte.

I.

Angewandte Substanz = S = 0,0470 gr.
Kugelrohr leer = 8,6 gr.
Dasselbe gefüllt mit Metall von der Temperatur des kochenden Wassers = 262,42 gr.
Dasselbe nach dem Erhitzen im Schwefeldampf = 131,07 gr.
Also: Angewandtes Metall = b = 253,82 gr.
Ausgeflossenes Metall = a = 131,35 gr.
Barometer (auf 0° reducirt) = P = 756,12^{mm}.
Wirksame Metallsäule = p = 55^{mm}.

$$D \text{ (bez. auf Luft)} = \frac{S.\ 14146000}{(a - 0{,}036\ b)\ (P + \frac{2}{3}\ p)} = 6{,}86.$$

II.

Angewandte Substanz = S = 0,0182 gr.
Angewandtes Metall = b = 254,30 gr.
Ausgeflossenes Metall = a = 57,90 gr.
Barometer (auf 0° reducirt) = P = 756,78^{mm}.
Wirksame Metallsäule = p = 36^{mm}.
D = 6,76.

III.

Angewandte Substanz = S = 0,0574 gr.
Angewandtes Metall = b = 265,16 gr.
Ausgeflossenes Metall = a = 150,6 gr.
Barometer (auf 0° reducirt) = P = 761,9^{mm}.
Wirksame Metallsäule = p = 52^{mm}.
D = 7,23.

	Berechnet.	Gefunden.			
		I.	II.	III.	Mittel.
Dampfdichte	6,99	6,86	6,76	7,23	6,95

Pyren - Pikrinsäure.

$$C_{16}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Man erhält das Pikrat des Pyrens, wenn man die gleichen Molekülen entsprechenden Gewichtsmengen von Pyren und Pikrinsäure in heissem Alkohol auflöst und zusammengibt. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in langen glänzenden, purpurrothen Nadeln aus, welche radial angeordnet sind. Als Schmelzpunkt ergab sich für dieselben 222° C.[1]. In kaltem Alkohol ist die Pyren-Pikrinsäure fast nicht löslich, von heissem wird sie in etwas reichlicherer Menge aufgenommen. Gegen verdünnten Alkohol ist sie ziemlich beständig, von Alkalien und Ammoniak wird sie zersetzt.

Zur Analyse wurden die auf Filtrirpapier von der Mutterlauge befreiten Nadeln bei 110° getrocknet, mittelst Ammoniak zerlegt und der abgeschiedene Kohlenwasserstoff auf einem Filter gewogen, dessen Gewicht bei 100° bestimmt worden war.

I. 1,0602 gr. gaben 0,4948 gr. Pyren.
II. 0,8504 gr. gaben 0,3965 gr. Pyren.

Gefunden.

	I.	II.
Gehalt an Kohlenwasserstoff :	46,67 %	46,63 %

Berechnet.

$C_{16}H_{10}$	= 202	46,88
$C_6H_3N_3O_7$	= 229	53,12
	431	100,00

[1] Schmelzp. der Pyren-Pikrinsäure nach Græbe, 217°, Annal. d. Chem. und Pharm., CLXIII, p. 365; Salkowski, 217°, Annal. d. Chem. und Pharm., CLXIII, p. 54; Goldschmidt, 220°-221°, a. a. O.

Nitropyren.

$C_{16}\ H_9\ (NO_2)$.

Zur Darstellung des Nitropyrens wurde der fein gepulverte Kohlenwasserstoff mit Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht und dem doppelten Volumen Wasser auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt und die Flüssigkeit einige Zeit im gelinden Sieden erhalten. Das Pyren färbte sich dabei mehr und mehr röthlich und schmolz zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche als Oel auf dem Nitrirungsgemisch schwamm. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in siedendem Alkohol aufgelöst. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol zur Trennung von unangegriffenem Kohlenwasserstoff bekommt man orangerothe bis braungelbe, verfilzte Nadeln, die bei 149°,5-150°,5 C.[1] schmelzen. In heissem Alkohol sind sie ziemlich leicht, in kaltem schwieriger löslich.

Mit Kupferoxyd, unter Vorlegen einer Kupferspirale, verbrannt, gaben 0,1930 gr.:

0,5487 gr. CO_2 = 0,1497 gr. C und
0,0654 gr. H_2O = 0,0073 gr. H.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	= 192	77,74	77,56
H_9	= 9	3,64	3,78
N	= 14	5,67	—
O_2	= 32	12,95	—
	247	100,00	

[1] Schmelzpunkt des Nitropyrens nach Græbe, 140°-142°; Goldschmidt, 140°-142°.

Tribrompyren.

$C_{16}\ H_7\ Br_3$.

Um es darzustellen, löst man Pyren in Schwefelkohlenstoff auf und lässt mittelst eines Tropftrichters Brom zufliessen. Unter Erwärmen tritt Reaktion ein, die Lösung kommt in's Kochen, Bromwasserstoff entweicht, und es scheidet sich ein blass-strohgelb gefärbter Körper in glänzenden Schuppen aus. Mit dem Zusatz des Broms fährt man so lange fort, bis auch nach mehrtägigem Stehen und häufigem Umschütteln der Schwefelkohlenstoff sich nicht mehr entfärbt. Die so erhaltene Verbindung wird abfiltrirt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und mehrmals mit grösseren Mengen Schwefelkohlenstoff ausgekocht, um niedrigere Bromirungsstufen, welche aber auch nur sehr schwierig von diesem Lösungsmittel aufgenommen werden, zu entfernen. Den Rückstand löste ich in siedendem Anilin. Beim Erkalten schieden sich licht-strohgelbe, glänzende, verfilzte Nadeln aus, die nach dem Abfiltriren durch Waschen mit Alkohol von dem anhängenden Anilin befreit wurden.

Das Tribrompyren ist selbst beim Erhitzen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig, fast nicht löslich, dagegen ziemlich leicht in siedendem Anilin. Die reine Verbindung schmilzt bei 300° C. nicht; unrein zeigt sie stets einen niedrigeren, unter 300° liegenden Schmelzpunkt. 0,2622 Grm. der mit Kalk verbrannten Substanz

lieferten, in Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Silber:

0,3348 gr. Ag Br = 0,1425 gr. Br.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	= 192	43,74	—
H_7	= 7	1,59	—
Br_3	= 240	54,67	54,35
	439	100,00	

Verhalten des Pyrens bei der Oxydation.

Græbe[1] schreibt für die Menge des anzuwendenden Oxydationsgemisches, resp. der Chromsäure, keine Verhältnisse vor, sondern gibt nur im Allgemeinen an, dass sich das Pyren Oxydationsmitteln gegenüber ziemlich widerstandsfähig zeige; ich liess deswegen versuchsweise auf einen Gewichtstheil des fein zerriebenen Kohlenwasserstoffs das fünffache Oxydationsgemisch (1 Theil $K_2 Cr_2 O_7$, $1\frac{1}{2}$ Theile conc. $H_2 SO_4$, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt) einwirken. Da ich aber fand, dass eine grosse Menge Kohlenwasserstoff unoxydirt blieb, und ich ausserdem bei einem stärkeren Oxydationsgemisch reinere Produkte erzielte, so benützte ich zu meinen ferneren Oxydationen stets das achtfache des Kohlenwasserstoffs an Oxydationsgemisch, wobei ich aber das Verhältniss der Schwefelsäure zum Wasser so abänderte, dass diese mit dem $4\frac{1}{2}$fachen Volumen verdünnt wurde. Mehr als 5 Grm. Pyren wurden jedoch auf einmal nie in Angriff genommen. Bei gelindem Erwärmen auf einem Sandbade verlief die Reaktion ruhig unter steter Kohlensäureentwickelung. Das so erhaltene hellziegelrothe Pulver liess sich leicht durch Auswaschen von der chromhaltigen Lösung befreien. Aus diesem Rohprodukt kann man mit kaltem verdünntem kohlensaurem Natron einen Körper ausziehen, welcher aus der rothgelb bis gelb gefärbten Lösung mit Salzsäure in gelben Flocken fällbar ist. Nur dadurch, dass ich das Oxydations-Rohprodukt mehrere Wochen lang bei Luft-

[1] Annal. d. Chem. und Pharm., CLVIII, p. 295.

abschluss unter häufigem Umschütteln in einem zugestopften Kolben mit kohlensaurem Natron behandelte, und alle 24 Stunden die Sodalösung erneuerte, konnte ich den Rückstand von dem gelben Körper befreien.

I. In kohlensaurem Natron unlöslicher Theil.

Der ausgewaschene Rückstand wurde nach dem Trocknen in Eisessig aufgelöst, diese Lösung mit Thierkohle entfärbt, und die erhaltenen Krystallisationen systematisch wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Auf diese Art gelingt es, einen rothen, chinonartigen Körper, welcher in dünnen verfilzten Nadeln, die gewöhnlich radialförmig angeordnet sind, krystallisirt, von unangegriffenem Kohlenwasserstoff zu trennen. Letzterer haftet hartnäckig an, und muss man, um den ersteren Körper rein zu bekommen, das Umkrystallisiren ziemlich lang fortsetzen.

Da für die Reinheit des Körpers ein Kriterium, wie Schmelzpunkt, fehlte, so habe ich die Substanz zu jeder der Beleganalysen frisch dargestellt und bin so mit verschiedenen Produkten immer zu demselben Analysenresultat gekommen.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gab die bei 130° getrocknete Substanz folgende Zahlen :

I.

0,2379 gr. gaben 0,6907 gr. CO_2 = 0,1884 gr. C
und 0,0718 gr. H_2O = 0,0080 gr. H.

II.

0,2104 gr. gaben 0,6122 gr. CO_2 = 0,1670 gr. C
und 0,0614 gr. H_2O = 0,0068 gr. H.

III.

0,3048 gr. gaben 0,8816 gr. CO_2 = 0,2404 gr. C
und 0,0866 gr. H_2O = 0,0096 gr. H.

IV.

0,2108 gr. gaben 0,6121 gr. CO_2 = 0,1669 gr. C
und 0,0600 gr. H_2O = 0,0067 gr. H.

	Gefunden.			
	I.	II.	III.	IV.
C	79,19	79,37	78,88	79,17
H	3,36	3,23	3,16	3,18

Hieraus lässt sich die Formel $C_{12} H_6 O_2$ ableiten.

		Berechnet.	Gefunden (Mittel).
C_{12}	= 144	79,12	79,15
H_6	= 6	3,30	3,23
O_2	= 32	17,58	—
	182	100,00	

Dass die analysirten Substanzen nicht mehr durch den gelben Körper verunreinigt waren, wurde durch Ausziehen einer Probe mit kohlensaurem Natron und Ansäuern der filtrirten Lösung nachgewiesen.

Die Nadeln dieses Körpers zeigten in reinem Zustande stets eine hellziegelrothe Farbe; vor dem Behandeln mit Thierkohle waren sie dunkelroth bis schwarz gefärbt. Compakte Krystalle zu erhalten, gelang mir nie, und unterscheidet sich hierdurch dieses Oxydationsprodukt wesentlich von dem leicht in solchen zu erhaltenden Chinon des Fluoranthens[1]. Der rothe, durch Oxydation des Pyrens dargestellte Körper ist schwer löslich in Al-

[1] Gebhard, Inauguraldissertation. Strassburg, 1878.

kohol und kaltem, leichter in heissem Eisessig. Bei fortgesetztem Kochen mit Eisessig scheint er etwas zersetzt zu werden. In saurem schwefligsaurem Akali[1] ist er unlöslich, auch nach dem Befeuchten mit Alkohol.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Körper mit dunkelrothbrauner Farbe in der Kälte auf, und kann er aus dieser Lösung durch Wasser wiedergefällt werden.

Kaltes kohlensaures Natron wirkt nicht auf ihn ein. Aber schon beim Erhitzen im Wasserbade wird er durch dasselbe zersetzt, und man erhält eine dunkelgefärbte rothviolett fluorescirende Lösung. Aus dieser werden mit Salzsäure rothbraune Flocken abgeschieden, welche sich in Eisessig und kaltem kohlensaurem Natron leicht lösen.

Mit Natronlauge zersetzt er sich bei längerem Stehen schon in der Kälte.

Auf 250° C. erhitzt, bleibt der rothe Körper unverändert, bei ca. 280° C. beginnt er sich zu zersetzen; nur ein sehr kleiner Theil sublimirt unverändert.

Mit Zinkstaub gemischt, in einer Röhre erhitzt, liefert er ganz geringe Mengen schmieriger Zersetzungsprodukte, indem die angewandte Substanz selbst verkohlt. Also liegt jedenfalls die Temperatur, bei welcher sich ein Kohlenwasserstoff bilden würde, über der Zersetzungstemperatur des Körpers, von welchem man ausging.

Beim Erhitzen mit Natronkalk[2] erhielt ich als Destillationsprodukt Spuren eines festen gelben Körpers, jedoch nur in so kleiner Menge, dass an eine Untersuchung desselben nicht zu denken war.

[1] Græbe gibt an (Ber. d. deutsch. chem. Ges., VII, p. 785): «Auch Pyrenchinon verbindet sich mit sauren schwefligsauren Salzen. Ich habe dieses Chinon wegen Mangel an Material noch nicht genauer in obiger Richtung untersuchen können.»

[2] Græbe, Berichte der deutsch. chem. Ges., VI, p. 66.

Kocht man das rothe Oxydationsprodukt mit Salpetersäure (1 Theil concentrirte und 2 Theile Wasser) am Rückflusskühler, so wird es vollständig aufgelöst. Beim Erkalten scheiden sich verfilzte gelbe Nadeln einer stickstoffhaltigen Verbindung in dendritenartigen Formen ab, welche sich aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiren lassen.

Mit Kupferoxyd unter Vorlegen von metallischem Kupfer verbrannt, gaben 0,2187 gr. Substanz.:

0,4749 gr. CO_2 = 0,1295 gr. C, und
0,0411 gr. H_2O = 0,0046 gr. H.

Ebenso lieferten 0,1878 gr. Substanz 7,2 c. c. N bei 20° C., und 752^{mm} Barometerstand = 0,0081 gr. N.

Hieraus folgt:	C =	59,21
	H =	2,10
	N =	4,31
	O =	34,38
		100,00

Setzt man Brom zu der heissen concentrirten Lösung des rothen, chinonartigen Körpers in Eisessig, so entwickelt sich kein Bromwasserstoff. Beim Erkalten scheiden sich gelbe compakte Krystalle aus, die in heissem Eisessig sehr schwer löslich sind. Dieselben ohne Zersetzung umzukrystallisiren, scheint nicht möglich zu sein, da ich zwischen den Krystallen, welche ich aus einer Auflösung des Körpers in Eisessig erhielt, Nadeln von rothem Chinon erkennen konnte. Vermuthlich hatte sich bei der besprochenen Einwirkung ein Bromadditionsprodukt gebildet, denn als ich auf eine Probe nascirenden Wasserstoff — Natriumamalgam — einwirken liess, wurde

dem äusseren Ansehen nach ursprüngliches Oxydationsprodukt regenerirt. Bei steigender Temperatur erwies sich der Körper als sehr unbeständig; schon bei 100° färbte er sich schwarz. Bei längerem Stehen scheint er schon bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluss des Sonnenlichts eine Zersetzung zu erleiden. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure und Aetzkali im Recipienten einer Luftpumpe getrocknet.

Mit Kupferoxyd unter Vorlegen einer Kupferspirale verbrannt, gaben 0,2182 gr. Substanz:

0,2997 gr. CO_2 = 0,0817 gr. C, und
0,0311 gr. H_2O = 0,0035 gr. H.

0,2465 gr. der mit Kalk verbrannten Substanz lieferten, in Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Silber:

0,3259 gr. AgBr = 0,1387 gr. Br.

Hieraus folgt:	C	= 37,46
	H	= 1,58
	Br	= 56,27
	O	= 4,69
		100,00

Aus den Zahlen der Analysen des Nitro- und des Bromproduktes lassen sich aber für die betreffenden Körper keine Formeln ableiten, nach welchen man sie als Derivate des Oxydationsproduktes, dem die aus meinen Verbrennungen folgende Formel $C_{12}H_6O_2$ zukäme, auffassen könnte. Es wäre daher sehr wünschenswerth, wenn die Einwirkung von Salpetersäure und Brom auf das rothe Chinon weiter studirt würde, wozu mir aber leider nicht mehr die nöthigen Substanzmengen zu Gebote stehen. Ich glaube fest, dass die in grösserem Maasstabe dargestellten Derivate sich weitaus leichter reinigen lassen werden, als die geringen Mengen, mit denen ich arbeitete.

II. In kohlensaurem Natron löslicher Theil.

Aus der schön grün fluorescirenden rothgelben bis gelben Lösung fällte Salzsäure in gelben bis gelbbraunen Flocken einen Niederschlag. Um sicher diesen Körper von dem rothen, chinonartigen vollständig getrennt zu haben, löste ich ihn nochmals in kohlensaurem Natron auf und fällte ihn mit Salzsäure wieder. Beim Verbrennen erwies sich aber der so dargestellte Körper als nicht rein. Es gelang mir, ihn aus Eisessig umzukrystallisiren, und erhielt ich ihn zuerst in rothgelben bis braungelben Warzen (Analyse I), dann nach dem Entfärben mit etwas Thierkohle in gelben dicken kurzen Nadeln, die sternförmig zusammengruppirt waren (Analyse II und III); selten bekam ich glänzende Flitter.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gab die bei 130° getrocknete Substanz folgende Zahlen:

I.

0,2840 gr. gaben 0,7455 gr. CO_2 = 0,2033 gr. C
und 0,0640 gr. H_2O = 0,0071 gr. H.

II.

0,2362 gr. gaben 0,6223 gr. CO_2 = 0,1697 gr. C
und 0,0513 gr. H_2O = 0,0057 gr. H.

III.

0,2065 gr. gaben 0,5453 gr. CO_2 = 0,1487 gr. C
und 0,0497 gr. H_2O = 0,0055 gr. H.

Gefunden.

I.	II.	III.
C 71,59	71,85	72,02
H 2,50	2,41	2,67

Hieraus lässt sich die Formel C_{15} H_6 O_4 ableiten.

Berechnet.

C_{15} =	180	72,00
H_6 =	6	2,40
O_4 =	64	25,60
	250	100,00

Der Körper ist in siedendem Alkohol schwer löslich, hingegen leicht in heissem Eisessig, und scheidet sich beim Erkalten, wie oben beschrieben, aus dieser Lösung ab. In heissem Wasser ist er etwas, aber nur in sehr geringem Masse löslich. Von kaltem kohlensaurem Natron wird er beim Stehen mit rothgelber bis braunrother, grün fluorescirender Farbe aufgenommen und durch Salzsäure in gelben Flocken gefällt. In Ammoniak löst er sich leicht; schon beim Stehen an der Luft scheidet sich jedoch als Produkt der Einwirkung ein schwerer gelber Niederschlag ab, welcher auch beim Erhitzen der Lösung entsteht.

Von Schwefelsäure wird das gelbe Oxydationsprodukt mit orangerother Farbe aufgenommen.

Auf 250° C. erhitzt, erscheint es unverändert; bei etwa 270°-273° C. beginnt es sich zu zersetzen.

Beim Erwärmen mit saurem schwefligsaurem Alkali löst sich der gelbe Körper theilweise auf, während ein brauner Rückstand bleibt. Die gelbe, grün fluorescirende Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren lässt dieser

einen weissen Körper zurück. Derselbe ist leicht löslich in kohlensaurem Natron und kann durch Salzsäure in weissen Flocken wieder gefällt werden, die aus Eisessig in farblosen glänzenden Nadeln krystallisiren.

Mit Essigsäure-Anhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf 150° erhitzt, schien das gelbe Oxydationsprodukt unverändert.

Versetzt man die frisch bereitete ammoniakalische Lösung des gelben Körpers rasch mit Chlorbaryum, wobei man aber, in Anbetracht der oben beschriebenen Einwirkung von Ammoniak auf die Ausgangssubstanz, die Luft möglichst abhalten muss, so bekommt man einen gelben gallertartigen Niederschlag. Durch Schütteln lässt er sich einigermassen flockig erhalten, so dass ich ihn abfiltriren und auswaschen konnte.

Bei 150° C. wurde die Substanz zum constanten Gewicht getrocknet.

I.

0,2245 gr. gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1182 gr. $BaSO_4$ = 0,0695 gr. Ba.

II.

0,2604 gr. lieferten 0,1368 gr. $BaSO_4$ = 0,0804 gr. Ba.

	Gefunden.	
	I.	II.
Ba.	30,96 %	30,88 %

Dieses Resultat lässt sich jedoch mit der aus den Verbrennungen folgenden Formel des gelben Körpers in keine Beziehung bringen.

Behandelt man das rothe, in kohlensaurem Natron unlösliche, chinonartige Oxydationsprodukt weiter mit saurem

chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, so lässt es sich nach und nach in den gelben, in kohlensaurem Natron löslichen Körper überführen.

Bei der Oxydation des Pyrens mit Chromsäure erhielt ich dieselben nur viel unreineren Produkte.

Die Bildung einer Säure bei der Oxydation konnte ich nie nachweisen.

Nach dem Verhalten des Kohlenwasserstoffs, der Pyren-Pikrinsäure, des Nitro- und des Tribrompyrens muss ich annehmen, dass das von mir untersuchte Pyren mit demjenigen identisch ist, welches Græbe unter Händen hatte. Die kleinen Abweichungen namentlich die Unterschiede in den Schmelzpunkten dürften sich wohl durch die grössere Reinheit meiner Präparate erklären lassen.

Dagegen stimmen die Resultate, welche ich bei der Oxydation des Pyrens erhalten habe, fast in keinem Punkte mit den Angaben jenes Forchers überein. Der Verlauf der Reaktion scheint jedoch ein so complicirter zu sein, dass die von mir gegebenen Daten zur Aufklärung derselben nicht ausreichen. Herr Professor Dr. R. Fittig beabsichtigt daher, meine Arbeit fortsetzen zu lassen, und wird hierdurch hoffentlich die Lösung dieser Frage herbeigeführt werden.

Ich möchte hier nur noch darauf hinweisen, dass Græbe angibt, zur Darstellung der Derivate des Pyrens könne man einen Kohlenwasserstoff benützen, der bei 130° C. schmilzt, und er habe auch bei noch niedrigerem Schmelzpunkte keine Abweichung in der Zusammensetzung durch Elementaranalyse constatiren können. Erinnert man sich nun an die isomorphen Mischungen aus Pyren und Fluoranthen, welche ich im Laufe dieser

Arbeit beschrieben habe, so ist leicht einzusehen, dass diese einen solchen Schmelzpunkt zeigen können. Ferner beträgt der Unterschied zwischen Pyren und Fluoranthen im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nur 0,31 %; es wird daher zweifelsohne ein derartiges Gemenge bei einer Verbrennung keine Zahlen liefern, die von den für Pyren verlangten wesentlich verschieden sind. Stellt man aber aus solchem Ausgangsmaterial Derivate dar, so kann dies dadurch, dass sich die Einwirkung mehr auf den einen oder anderen Bestandtheil erstreckt, zu Täuschungen Anlass geben.